

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 février 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/09206 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>1</sup>:  
C08F 222/10, G02B 1/04

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02213

(22) Date de dépôt international: 1 août 2000 (01.08.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/10032 2 août 1999 (02.08.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):  
ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GEN-  
ERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris,  
F-94227 Charenton Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): RICHARD,

Gilles [FR/FR]; 32, rue Pasteur, F-77860 Quincy Voisins  
(FR). PRIMEL, Odile [FR/FR]; 16, boulevard de la  
Libération, F-94300 Vincennes (FR). YEAN, Leanirith  
[FR/FR]; 2, rue des Lavandes, F-91160 Longjumeau (FR).

(74) Mandataires: CATHERINE, Alain etc.; Cabinet Harlé &  
Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): JP, US.

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

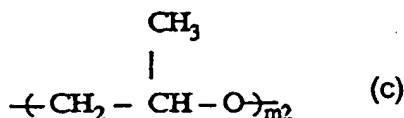
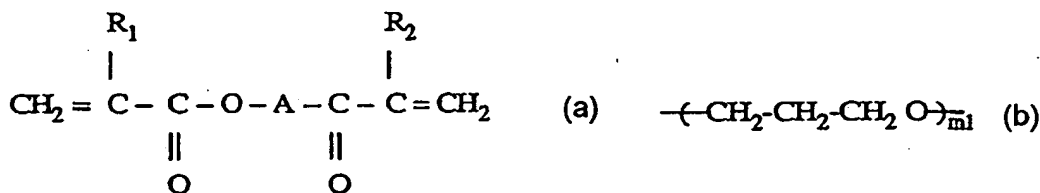
Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYMERISABLE COMPOSITIONS FOR MAKING TRANSPARENT POLYMER SUBSTRATES, RESULTING  
TRANSPARENT POLYMER SUBSTRATES AND USES THEREOF IN OPTICS

(54) Titre: COMPOSITIONS POLYMERISABLES POUR LA FABRICATION DE SUBSTRATS POLYMERES TRANSPA-  
RENTS, SUBSTRATS POLYMERES TRANSPARENTS OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS DANS L'OPTIQUE



(57) Abstract: The invention is a composition comprising: 40 to 95 parts by weight of one or several monomers (I) of formula (a) wherein: R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> represent H or CH<sub>3</sub>; A represents a divalent radical of formula (b) or (c) wherein m<sub>1</sub> and m<sub>2</sub> represent each an integer ranging between 2 and 6; and 5 to 50 parts by weight of a monomer (II) comprising at least a urethane unit and at least two (meth)acrylate functions. The invention is useful for making optical and ophthalmic articles.

(57) Abrégé: La composition comprend: 40 à 95 parties en poids d'un ou plusieurs monomères (I) de formule (a) dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent H ou CH<sub>3</sub>, A représente un radical divalent de formule (b) ou (c), m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> sont chacun un entier variant de 2 à 6, et 5 à 50 parties en poids d'un monomère (II) comprenant au moins un motif uréthane et au moins deux fonctions (méth)acrylate. Application à la fabrication d'articles optiques et ophtalmiques.

WO 01/09206 A1

**Compositions polymérisables pour la fabrication de substrats polymères transparents, substrats polymères transparents obtenus et leurs applications dans l'optique**

La présente invention se rapporte au domaine des compositions de monomères polymérisables qui, après polymérisation, fournissent des substrats polymères transparents et à leur utilisation pour la fabrication de lentilles optiques, en particulier ophtalmiques.

5 Les lentilles optiques à usage ophtalmique en matériau polymère organique sont connues et utilisées depuis de nombreuses années.

Un des matériaux les plus répandus est obtenu par polymérisation de compositions renfermant du diallyl carbonate de diéthylène glycol (ci-après désigné par CAD) .

10 Ce monomère de base est disponible commercialement, par exemple, sous la marque CR39®.

Un exemple de lentille ophtalmique commercialisée dans un matériau de ce type est la lentille ORMA®.

15 Ce matériau présente intrinsèquement de bonnes propriétés mécaniques, en particulier de résistance aux chocs et de résistance à l'abrasion ainsi qu'une bonne résistance aux solvants organiques.

Ce matériau peut aussi être aisément coloré à la demande du client.

20 L'un des inconvénients liés à l'utilisation du CAD est le fait que la polymérisation de ce monomère s'effectue essentiellement par voie thermique, selon des cycles de chauffage particulièrement longs (plusieurs heures, voir plusieurs jours).

25 Il serait donc souhaitable de réduire la durée de ces cycles de polymérisation afin, entre autres, de pouvoir répondre dans les plus

brefs délais à la demande des clients, de limiter l'immobilisation des moules servant à la production des lentilles et de réduire les coûts de fabrication.

5 Par ailleurs, bien que donnant généralement satisfaction, il est également souhaitable de fournir des matériaux présentant des propriétés intrinsèques améliorées par rapport aux matériaux issus du CAD.

Différents types de matériaux ont déjà été proposés dans l'art antérieur.

10 Le brevet US-A-4138538 décrit des compositions de monomères allyliques tels que le CAD, renfermant un monomère méthacrylique tel qu'un polyéthylène glycol di(méth)acrylate.

Ce monomère méthacrylique peut être utilisé à raison de 20 à 70% en poids du mélange polymérisable.

15 Le mélange est photopolymérisé, préférentiellement à basse température, puis un traitement thermique est effectué.

Le brevet US-A-4650845 décrit des compositions de monomères comprenant de 0 à 100 parties en poids d'un premier composant qui est un monomère uréthane poly(méth)acrylate, et de 20 100 à 0 parties en poids d'un second composant qui est une composition comprenant :

A) de 30 à 60% en poids d'un monomère polyacrylate,

B) de 20 à 70% en poids d'un modificateur du retrait lors de la polymérisation,

25 C) de 0 à 30% en poids d'un monomère diluant.

Les compositions sont préférentiellement photopolymérisées.

En pratique, les compositions décrites conduisent généralement à des polymères hautement réticulés du fait de la présence de monomères comportant de nombreux groupements 30 fonctionnels.

Les compositions renferment généralement des monomères comportant au moins 4 groupements (méth)acrylates.

Le brevet US-A-4912185 décrit des compositions de monomères polymérisables, pour la fabrication de lentilles 35 ophtalmiques ou de vidéo disques, comprenant au moins un monomère

acrylate ou méthacrylate de polyoxyalkylène glycol, au moins un agent de réticulation comportant plusieurs fonctions insaturées et au moins un monomère uréthane possédant de 2 à 6 groupements terminaux méthacryliques.

5           En pratique, l'agent de réticulation cité ci-dessus comporte 3 à 4 groupements fonctionnels vinylique, acrylique ou méthacrylique.

De telles compositions sont préférentiellement durcies par polymérisation mixte UV/thermique.

10           Le brevet EP-A-453149 décrit des compositions renfermant un monomère di(méth)acrylate de polyoxyalkylèneglycol; un monomère contenant un motif bisphénol A et conduisant, par homopolymérisation, à un polymère d'indice de réfraction supérieur à 1,55 et un monomère uréthane ayant de 2 à 6 groupes terminaux (méth)acryliques.

15           La polymérisation est préférentiellement mixte UV/thermique.

20           Le brevet US-A-5183870 décrit des compositions comprenant de 10 à 60 % en poids d'un polybutylèneglycoldi(méth)acrylate, de 20 à 80% en poids d'un uréthane poly(méth)acrylate, de 5 à 60 % en poids d'un monomère mono(méth)acrylate spécifique et de 0 à 60 % en poids d'un composé ayant au moins une double liaison polymérisable.

25           Selon le brevet US-A-5183870, le choix du polybutylène glycol di(méth)acrylate est essentiel pour aboutir à un bon compromis entre les propriétés de résistance aux chocs et une faible absorption d'eau.

L'exemple comparatif 7 décrit une composition renfermant un polyéthylène glycol di(méth)acrylate, un uréthane diméthacrylate et un méthacrylate de tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane-8-yl.

30           Le polymère issu de cette composition présente un taux d'absorption d'eau élevé de 3,6%.

Le brevet US-A-5880171 décrit des compositions photopolymérisables renfermant :

35           de 20 à 90%, et préférentiellement au moins 50% en poids d'un oligomère uréthane, époxy ou polyester dont les terminaisons sont des (méth)acrylates et 5 à 80% en poids d'un diluant optionnel

qui est un ester de diol hydrocarboné terminé par des groupements (méth)acrylate et/ou un tri, tétra ou poly(méth)acrylate.

Le brevet US-A-5566027 décrit des compositions photopolymérisables comprenant de 25 à 45% d'un oligomère polyester uréthane comportant une pluralité de groupements (méth)acryliques reliés à l'oligomère polyester via un groupement uréthane et ayant un poids moléculaire d'au moins 700, de 31 à 70% en poids d'un (méth)acrylate polyfonctionnel ayant un poids moléculaire moyen de moins de 700 et de 5 à 55% en poids d'un (méth)acrylate monofonctionnel.

Cette composition est utilisée en vernis appliqué sur des lentilles ophtalmiques.

Il n'est pas envisagé de réaliser le corps de la lentille à partir d'une composition de ce type.

Comme on le voit donc, de nombreuses compositions polymérisables conduisant à des matériaux d'indice de réfraction de l'ordre de 1,5 ont été proposées dans l'art antérieur, sans toutefois donner totale satisfaction pour l'obtention de substrats polymères transparents, utilisables dans le domaine optique.

Un premier objet de la présente invention est donc de fournir de nouvelles compositions de monomères polymérisables conduisant à des substrats polymères transparents susceptibles d'être substitués à des polymères à base de CAD, c'est à dire possédant des propriétés globalement similaires à celles du CAD, et de préférence améliorées.

En particulier, les substrats optiques doivent posséder l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- une transparence élevée (transmission généralement supérieure à 85%, et de préférence supérieure ou égale à 90%), avec une absence ou éventuellement une très faible diffusion de la lumière,
- une faible densité inférieure à 1,4, de préférence inférieure à 1,3 et mieux encore inférieure à 1,2.
- un indice de réfraction compris entre 1,48 et 1,52,
- un nombre d'Abbe élevé, supérieur ou égal à 40, de préférence supérieur ou égal à 45 et mieux encore supérieur ou égal à

50, afin d'éviter des aberrations chromatiques,

- une absence de couleur après polymérisation, en particulier un faible indice de jaune et une absence de jaunissement au cours du temps,

- une bonne résistance aux chocs (en particulier le verre non revêtu doit de préférence passer avec succès le test FDA de chute de billes),

- une bonne résistance à l'action des contraintes statiques,

- une bonne résistance à l'abrasion,

- une bonne aptitude aux traitements divers (dépôt de revêtements durs, anti-reflets, primaires anti-chocs,...), et en particulier une bonne aptitude à la coloration,

- une bonne aptitude aux traitements de surfacage et de débordage, sans que la géométrie globale du verre soit déformée au cours de ces opérations,

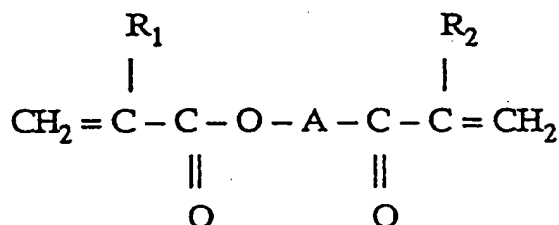
- un faible taux d'absorption d'eau.

Les substrats polymères selon l'invention présentent un taux d'absorption d'eau préférentiellement inférieur à 1,5% et mieux encore inférieur à 1%.

Un second objet de l'invention est de fournir des compositions qui puissent être aisément et rapidement polymérisées, en particulier qu'elles puissent être polymérisées par des techniques de photopolymérisation ou des techniques mixtes de photopolymérisation et de polymérisation thermique permettant de réduire les temps de cycle de fabrication des lentilles.

La composition de monomères polymérisables selon l'invention comprend :

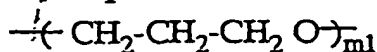
- 40 à 95 parties en poids d'un ou plusieurs monomères (I) de formule :



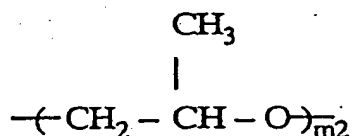
dans laquelle

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent H ou CH<sub>3</sub>,

A représente un radical divalent de formule



ou



5

$\overline{m}_1$  et  $\overline{m}_2$  sont chacun un entier variant de 2 à 6, et

- 5 à 50 parties en poids d'un monomère (II) comprenant au moins un motif uréthane et au moins deux fonctions (méth)acrylate.

10

La composition de monomères selon l'invention a généralement une viscosité inférieure ou égale à 0,3 Pa.s, de préférence inférieure à 0,2 Pa.s.

Le premier constituant important des compositions selon l'invention est le (ou les) monomère(s) (I) répondant à la formule ci-dessus.

15

Plus précisément, il s'agit d'esters (méth)acrylique de polypropylène glycol comportant un radical central A, linéaire ou ramifié, tel que défini ci-dessus.

20

Le premier constituant est un monomère ou un mélange de monomères (I) de longueurs de chaîne relativement courtes, c'est-à-dire que le nombre d'unités polypropylèneglycol présentes dans le radical A doit être, égal ou inférieur à 6 et préférentiellement compris pour chacun des monomères (I) entre 2 et 6.

Lorsque plusieurs monomères (I) sont utilisés en mélange, on peut définir une valeur moyenne :

25

$$\overline{m} = \frac{\sum_{m=2}^6 X_m \cdot m}{\sum_{m=2}^6 X_m}$$

dans laquelle  $X_m$  est le ratio en poids de monomère (I) pour lequel A comporte m motifs polypropylèneglycol dans sa chaîne par rapport au poids total des monomères de formule (I).

30

Lorsque l'on utilise, comme premier constituant de l'invention, des produits commerciaux qui sont déjà des mélanges de monomères, on accède facilement à cette valeur  $\overline{m}$  en effectuant une analyse par HPLC du mélange et en calculant

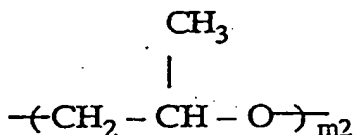
35

$$X_m = \frac{S_m}{S_{\text{total}}}$$

où  $S_m$  représente la surface du pic correspondant au monomère (I) comportant  $m$  motif propylène glycol dans le radical divalent A, et  $S_{\text{total}}$  représente la surface totale de tous les pics correspondant aux monomères (I) pour lesquels  $m$  varie de 2 à 6.

Selon l'invention, on utilise préférentiellement des mélanges de plusieurs monomères (I) pour lesquels la valeur moyenne  $\bar{m}$  telle que définie ci-dessus est inférieure à 5 et de préférence varie de 2 à 4.

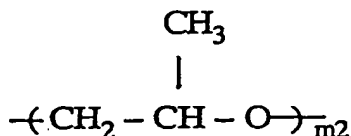
De préférence encore, les monomères (I) possèdent une structure ramifiée, c'est-à-dire que le radical divalent A représente :



$m_2$  ayant la signification indiquée précédemment.

Les compositions selon l'invention comprennent de 50 à 95 parties en poids de monomère (I), le poids total des monomères (I) et (II) représentant 100 parties en poids.

On utilise préférentiellement un mélange de plusieurs monomères (I) dont le motif central A est :



avec  $m_2$  entier prenant les valeurs de 2 à 6 selon les ratios massiques suivants :

$$m_2 = 2 \quad 27 \%$$

$$m_2 = 3 \quad 47 \%$$

$$m_2 = 4 \quad 20 \%$$

$$m_2 = 5 \quad 4 \%$$

$$m_2 = 6 \quad 2 \%$$

avec une valeur moyenne  $\bar{m}_2 = 3,07$ .

Ce mélange sera appelé dans la suite de la demande PPG 200



di(méth)acrylate (ou encore PPG 200 DMA).

D'une manière générale le premier constituant apporte de la rigidité au réseau polymérique constituant le substrat final.

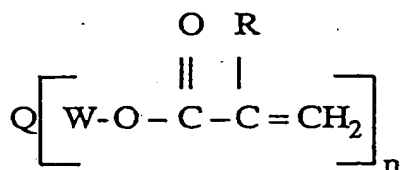
Le second constituant des compositions selon l'invention est un monomère ou mélange de monomères (II) comportant au moins un motif uréthane et au moins deux fonctions (méth)acrylates.

On utilise préférentiellement deux familles de monomères (II) à motifs uréthanes.

La première famille est constituée par les oligomères uréthanes di(méth)acrylates, et préférentiellement, ceux qui sont des polyesters aliphatiques.

Des exemples de tels composés sont les oligomères uréthane di(méth)acrylates de la société Cray Valley, en particulier le produit connu sous la dénomination commerciale CN934 ®.

La deuxième famille est composée par les monomères (II) ayant pour formule



dans laquelle Q est un radical de valence n, à structure linéaire, ramifiée ou cyclique, renfermant aux moins deux motifs de formule : - C - NR' -



W est un radical alkyle divalent, de structure linéaire ou ramifiée, de 1 à 5 atomes de carbone.

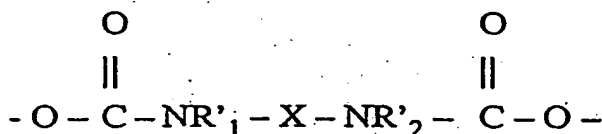
n varie de 2 à 4,

R représente H ou CH<sub>3</sub> -, et

R' représente H ou un lien valentiel.

Préférentiellement, W représente le radical - CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -

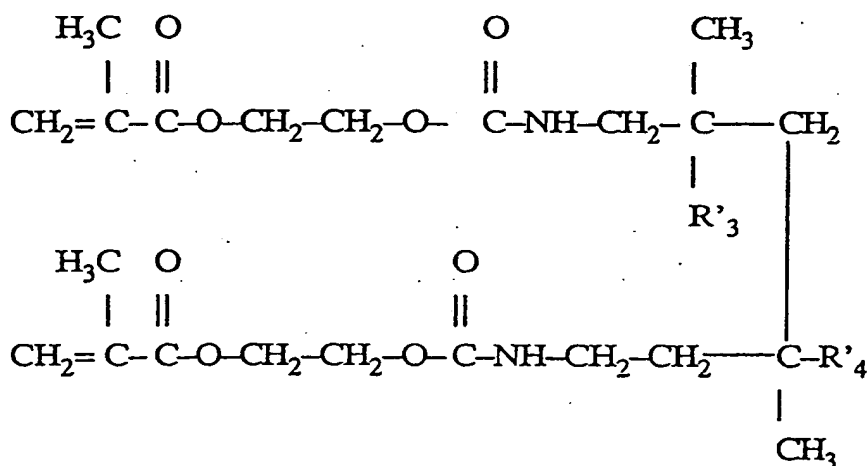
Préférentiellement, le radical Q est un radical divalent de formule :



dans laquelle X représente une chaîne alkyle divalente linéaire ou ramifiée de 1 à 15 atomes de carbone, préférentiellement de 8 à 12 atomes de carbone.

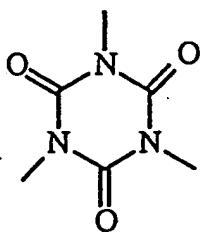
$R'_1$  et  $R'_2$  désignent indépendamment l'un de l'autre H ou  $CH_3$ .

Un monomère de ce type est disponible commercialement sous le nom commercial PLEX® 6661-0 et a pour formule :



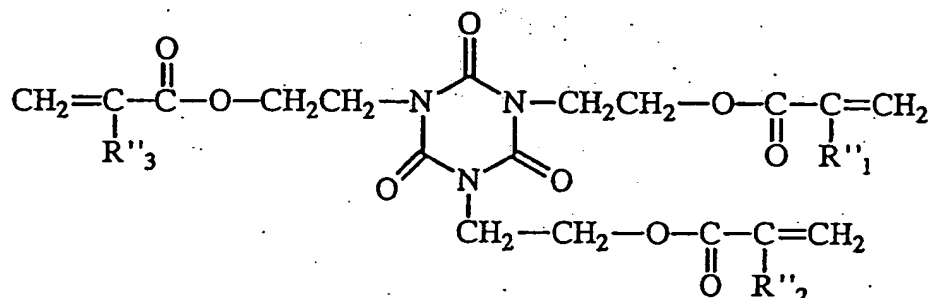
dans laquelle  $R'_3$  et  $R'_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre H ou  $CH_3$ .

Parmi la seconde famille de monomères (II), d'autres monomères préférés sont ceux dans la formule desquels Q désigne un radical trivalent de formule :



Des monomères de ce type disponibles commercialement ont

pour formule :



dans laquelle  $R''_1$ ,  $R''_2$  et  $R''_3$  représentent, indépendamment les uns des autres H ou  $CH_3$ .

Le monomère de formule ci-dessus dans laquelle R''<sub>1</sub>, R''<sub>2</sub> et R''<sub>3</sub> désignent chacun un groupement méthyle est disponible auprès de la société Cray valley sous la dénomination commerciale SR290.

Le monomère de formule ci-dessus dans laquelle  $R''_1$ ,  $R''_2$ ,  $R''_3$  désignent chacun un atome d'hydrogène est disponible auprès de la société Cray Valley sous la dénomination commerciale SR368.

Le monomère (II) est présent dans une proportion de 5 à 50 parties en poids, préférentiellement 10 à 40 parties en poids par rapport au poids total des monomères (I) et (II).

Comme monomères (II) disponibles commercialement, on peut citer :

### 1. uréthannes diacrylates aliphatiques :

- CN934, 964, 965, 963, 966, 967, 981 de la société CRAY VALLEY;

- EBECRYL 230, 244, 245, 270, 284, 285, 4830, 4835, 8800  
de la société UCB ;

## 2. uréthannes diacrylates aromatiques :

- CN970, 972, 973 et 976 de la société CRAY VALLEY ;

- EBECRYL 210, 215, 4244 de la société UCB :

### 3. uréthannes acrylates de fonctionnalité $\geq 3$ :

- Triacrylate : CN920, 922, 923, 924, 929 (CRAY VALLEY)  
EBECRYL 204, 205, 254, 264, 265 (UCB)

U4HA (SHIN NAKAMURA)

- Hexaacrylate : CN975 (CRAY VALLEY)

EBECRYL 220, 1290, 2220, 5129 (UCB);

U6HA (SHIN NAKAMURA)

4. uréthannes méthacrylates aliphatiques :

- PLEX® 66610 (RÖHM) ;

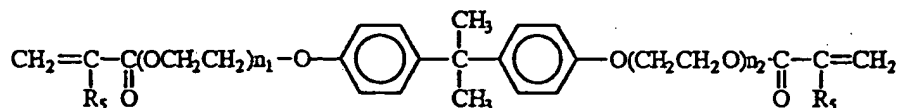
- U4H (méthacrylate tétrafonctionnel de SHIN NAKAMURA).

Les compositions de monomères selon l'invention peuvent comprendre d'autres monomères (III) polymérisables différents des monomères (I) et (II), qui peuvent s'intégrer au réseau final obtenu, en particulier des monomères polymérisables par voie radicalaire.

Ces monomères (III) représentent de 0 à 30 %, de préférence 0 à 10 % en poids, par rapport au poids total des monomères (I) et (II).

Parmi ces monomères (III) on peut citer les alkyl(méth)-acrylates tels que le méthyl(méth)acrylate et l'éthyl(méth)acrylate, les cycloalkyl(méth)acrylates tels que le cyclohexyl(méth)acrylate et le dicyclopentyl(méth)acrylate, le phényl(méth)acrylate, le benzyl(méth)acrylate, les naphtyl(méth)acrylates, les phénoxyalkyl(méth)acrylates tels que le phénoxyéthyl(méth)acrylate et le phénoxybutyl(méth)acrylate, les alkylèneglycoldi(méth)acrylates tels que l'éthylène glycol di(méth)acrylate et le propylèneglycoldi(méth)acrylate, les poly(alkylène)glycoldi(méth)-acrylates différents des monomères (I) tels que les poly(éthylène) et poly(butylène)glycoldi(méth)acrylates, le néopentylglycoldi(méth)-acrylate, les composés de bisphénol-A di(méth)acrylates et leurs mélanges.

Parmi les composés de bisphénol-A di(méth)acrylates, on peut citer les composés de formule :



dans lesquelles R<sub>5</sub> représente H ou CH<sub>3</sub> et n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub> a une valeur moyenne de 0 à 40.

Des composés préférés répondant à la formule ci-dessus sont ceux pour lesquels  $R_5 = \text{CH}_3$  et  $\overline{n_1 + n_2} = 2,6$  (EBADMA),  $\overline{n_1 + n_2} = 4$  (DBADMA),  $\overline{n_1 + n_2} = 10$  (OBADMA) et  $\overline{n_1 + n_2} = 30$ .

Le monomère (III) peut être un monomère ou un mélange de monomères répondant à la structure chimique du monomère (I) et pour laquelle  $m_1$  ou  $m_2$  est un entier supérieur à 6, généralement de 7 à 20. Dans ce cas, la quantité de monomères (III) est telle que la moyenne :

$$\overline{m} = \frac{\sum_{m=1}^{20} X_m \cdot m}{m=1}$$

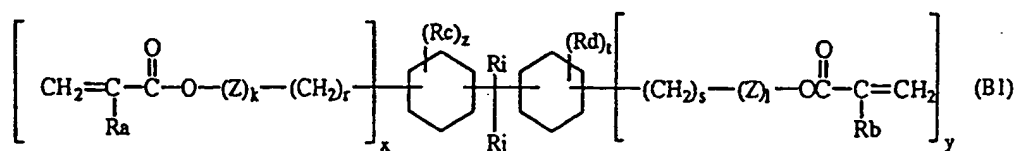
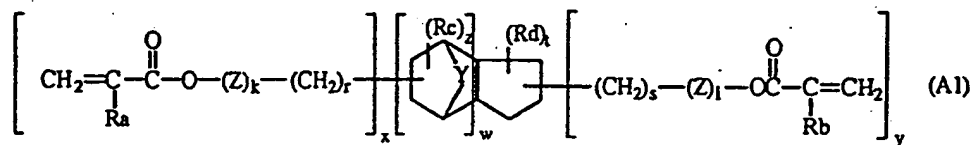
demeure inférieure à 5.

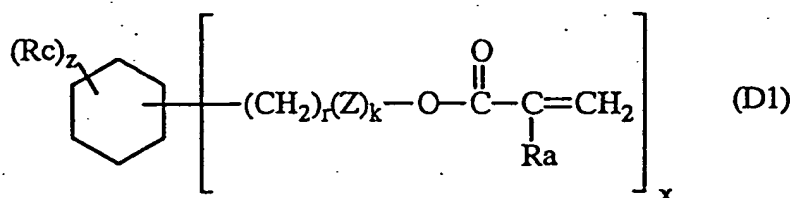
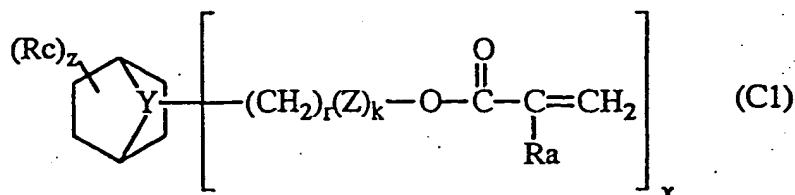
Le monomère additionnel (III) peut être un monomère à haut nombre d'Abbe et comprenant une ou plusieurs fonctions (méth)acrylate.

Par monomère à haut nombre d'Abbe, il faut comprendre un monomère susceptible d'engendrer, par homopolymérisation, un polymère transparent à haut nombre d'Abbe, c'est à dire d'au moins 50, et de préférence d'au moins 55.

De préférence, le monomère à haut nombre d'Abbe comprend au moins un radical cyclique ou polycyclique hydrocarboné non aromatique.

Le monomère (III) à haut nombre d'Abbe est choisi préférentiellement parmi l'un au moins des monomères de formule suivante :



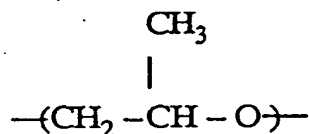


Formules dans lesquelles :

Y est un radical divalent choisi parmi -O-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(H)(CH<sub>3</sub>)-

Z est un radical divalent choisi parmi -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-

p étant un entier de 1 à 4, et



R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> représentent H ou CH<sub>3</sub>

R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone

R<sub>i</sub>, R<sub>j</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 10 atomes de carbone

w est un entier de 1 à 3,

x est un entier de 0 à 3,

y est un entier de 0 à 3,

à la condition que x + y ≥ 1,

k est un entier de 0 à 6,

l est un entier de 0 à 6,

r est un entier de 0 à 6,

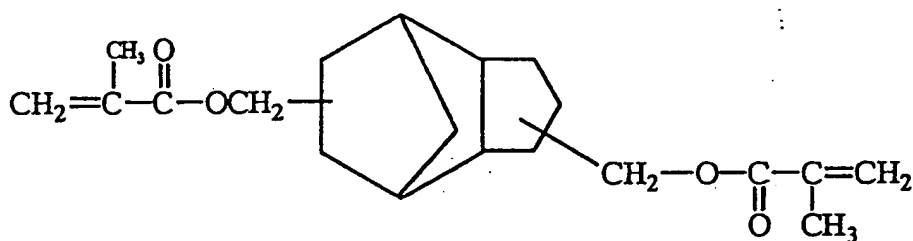
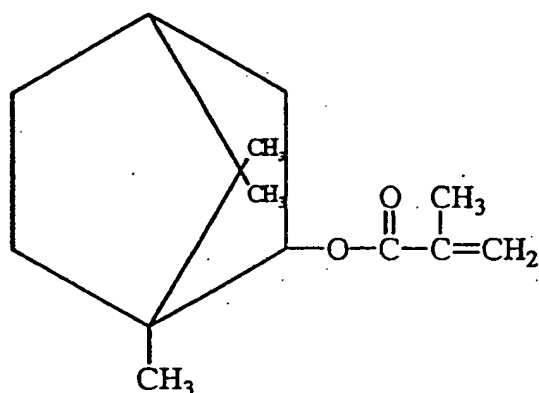
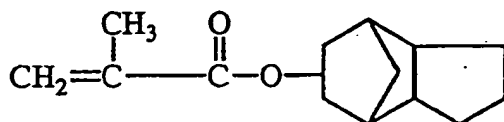
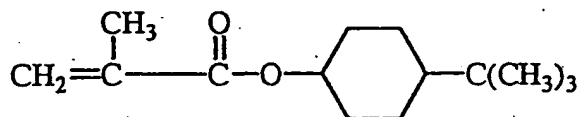
s est un entier de 0 à 6,

z est un entier de 0 à 3, et

t est un entier de 0 à 3.

Les monomères (III) à haut nombre d'Abbe particulièrement

préférés sont choisis parmi les monomères de formule :



Les compositions selon l'invention comprennent également un système d'amorçage de la polymérisation. Le système d'amorçage de polymérisation peut comporter un ou plusieurs agents d'amorçage de polymérisation thermique, ou photochimique ou encore un mélange d'agents d'amorçage de polymérisation thermique et photochimique. Ces agents d'amorçage sont bien connus dans la technique et on peut utiliser tout agent d'amorçage classique. Parmi les agents d'amorçage

de polymérisation thermique utilisables dans la présente invention, on peut citer les peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxydicarbonate de cyclohexyle, et le peroxydicarbonate d'isopropyle.

5 Parmi les photoamorceurs, on peut citer en particulier l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, la 1-hydroxycyclohexylephénylcétone, la 2,2-diméthoxy 1,2-diphényléthane 1-one, et les alkyles benzoyl éthers.

10 En général, les agents d'amorçage sont utilisés en proportion de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total des monomères polymérisables contenus dans la composition.

Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent également comporter des additifs classiquement utilisés dans des compositions polymérisables pour le moulage d'article d'optique ou  
15 ophtalmiques, en particulier des verres de lunettes et des lentilles, dans des proportions classiques, à savoir des inhibiteurs, des colorants, des absorbeurs UV, des parfums, des déodorants, des antioxydants, des agents anti-jaunissement et des composés photochromiques.

20 Les compositions selon l'invention peuvent être polymérisées par voie thermique, par voie photochimique ou par une combinaison de ces deux procédés.

La présente invention va maintenant être décrite de façon plus détaillée dans les exemples qui suivent. Dans les exemples, sauf  
25 indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

### Exemples 1 à 17

#### 1) Préparation des compositions

30 On a préparé les compositions polymérisables du tableau I ci-après, selon le procédé suivant :

Les différents composants des compositions sont pesés dans une pièce à éclairage contrôlé, dans des flacons en verre fumé.

35 Le PPG200DMA, monomère (I), et les comonomères (II) ainsi qu'un photoamorceur et un absorbeur UV sont mélangées par



agitation soutenue pendant quelques minutes. Un amorceur thermique stocké à basse température, est ajouté en dernière étape (pour des raisons de stabilité).

## 2) Processus de coulée

Les compositions préparées comme indiquées ci-dessus sont coulées dans des moules constitués de deux parties de moule en verre minéral préalablement nettoyées à la soude, assemblées parallèlement par un ruban adhésif Barnier et distantes de 2 mm. La coulée s'opère de la manière suivante :

- Prélèvement de la composition à l'aide d'une seringue stérile (20ml)
- Désassemblage partiel du ruban adhésif pour créer une ouverture
- Insertion de l'embout de la seringue par l'ouverture
- Injection de la composition dans le moule
- Repositionnement du ruban adhésif pour fermeture étanche du moule.

## 3) Prépolymérisation photochimique

Les moules remplis sont placés dans un four de polymérisation photochimique constitué de deux lampes U.V. PRIMA<sup>®</sup> (lampes mercure) positionnées de part et d'autre à égale distance des moules et chaque moule reçoit de la part de chaque lampe un éclairage d'environ :

- 40mW/cm<sup>2</sup>
- 125mW/cm<sup>2</sup>

Des mesures infrarouge permettent de suivre la conversion des doubles liaisons (méth)acryliques en fonction du temps d'irradiation U.V.

## 4) Polymérisation thermique et recuit

Après polymérisation, le ruban adhésif est enlevé et l'assemblage mis en étuve à 100°C durant deux heures pour achever la polymérisation ; les verres sont ensuite démoulés puis contrôlés à la lampe à arc. Un ultime recuit de deux heures à 120°C permet de parfaire la polymérisation et de relaxer les contraintes résiduelles du substrat obtenu.

Les caractéristiques des substrats obtenus figurent dans le tableau I.

L'indice de jaune YI a été mesuré selon la norme ASTM D1925.

5 Mesure de la colorabilité (% Tv red)

La mesure donnée est la valeur de la transmission mesurée dans le visible d'un verre de 2 mm d'épaisseur centre coloré par trempage dans un bain aqueux à 94°C dans lequel est dispersé un pigment rouge "disperse Red 13" de la société Eastman Kodak.

10 La mesure de la Tg est effectuée par DMA (Analyse mécanique dynamique) sur une éprouvette de 5,2 cm x 1 cm x 2 mm (épaisseur) plane.

L'essai est effectué en flexion 3 points.

Tg correspond au maximum du rapport

15

$$\frac{E'' \text{ (module de perte)}}{E' \text{ (module de conservation)}}$$

20

25

30

35

TABLEAU I

EXEMPLE No.																
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
PPG 200 diméthacrylate Parties en poids	95	90	85	95	90	85	75	95	90	80	75	70	90	80	90	80
Comonomère uréthane Parties en poids	5	10	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U4H																
CN965	-	-	5	10	15	20	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CN934	-	-	-	-	-	-	-	5	10	20	25	30	-	-	-	-
Ebecryl®270	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20	-	-
Ebecryl®8800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20
Photoamorceur CGI 1850 (%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Amorceur thermique tBPEH (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Absorbeur UV/UV 5411 (%)	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
$n_e$	1,493	1,495	1,494	1,493	1,495	1,494	1,494	1,494	1,494	1,495	1,494	1,494	1,493	1,493	1,495	1496
$v_e$	58	55	57	55	55	57	56	55	54	55	55	55	55	56	54	55
$d$																
YI (2mm)	1,8	1,9	1,8	1,9	2,0	2,5	3,8	1,7	1,7	1,7	-	1,8	1,8	1,5	2,1	2,7
% Tv red	72	76	80	69	64	40	32	63	58	45	39	33	56	49	55	50
Tg (°C)	-	-	140	-	135	130	115	-	-	116	108	104	-	-	-	120
E'25°C (MPa)	-	-	2200	-	2600	1900	1800	-	-	2050	1920	1780	-	-	-	2200
E'100°C (MPa)	-	-	750	-	1100	490	380	-	-	490	380	280	-	-	-	495

On a déterminé la résistance au choc à partir de 21 verres de -2 dioptries, d'épaisseur au centre 1,07 mm obtenus par polymérisation de la composition de l'exemple 12, comme décrit ci-dessus. Dans ce test, on fait tomber des billes avec une énergie croissante au centre du verre jusqu'à l'étoilement ou la cassure du verre. On calcule ensuite l'énergie moyenne de rupture.

L'énergie moyenne de rupture est de  $1900 \pm 500$  mJ.

#### Exemples 18 à 30

On a préparé les compositions polymérisables du tableau II ci-après comme précédemment.

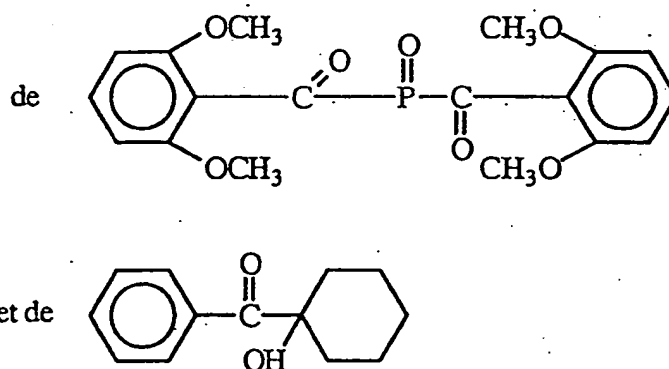
Les caractéristiques des substrats obtenus figurent au tableau II.

Ces caractéristiques ont été déterminées comme pour les exemples précédents.

TABLEAU II

EXEMPLE No.														
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
PPG 200 diméthacrylate - Parties en poids	63	56	49	54	48	40	30	63	54	54	54	54	54	
CD6440P (CRAY VALLEY) - Parties en poids	27	24	21	36	32	40	30	27	36	36	36	36	36	
Comonomère uréthane - Parties en poids														
PLEX@6610	10	20	30	10	20	20	40	-	-	-	-	-	-	
SR290	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	
U4H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
CN934	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
CN964	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	
SR368	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	
% en poids monomère (I) par rapport au poids total de monomères	75,1	66,8	58,4	70,2	62,4	58	43,5	75,1	70,2	70,2	70,2	70,2	70,2	
Photoamorceur CGI 1850 (%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	
Amorceur thermique tBPEH (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Absorbeur UV/UV 5411 (%)	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	
$n_e$	1,493	1,496	1,498	1,493	1495	1,490	1,500	1,495	1,495	1,494	1,491	1,492	1,494	
$v_e$	55	56	56	56	55	55	56	54	56	55	54	57	56	
d	1,13	1,15	1,15	1,13	1,14	1,13	1,13	1,15	1,15	1,14	1,13	1,13	1,15	
YI (2mm)	1,5	1,2	1,2	1,5	1,5	1,5	1,2	1,6	1,7	-	1,4	1,5	1,4	
% Tv red	45	49	49	45	45	42	51	43	40	41	39	39	46	
Tg (°C)	102	-	118	100	104	84	114	106	109	-	88	88	-	
E'25°C (MPa)	2000	-	2200	1650	1870	1350	2290	1770	1600	-	1330	1430	-	
E'100°C (MPa)	350	-	420	285	320	170	359	486	400	-	180	196	-	

CGI1850 = photoamorceur de la société CIBA GEIGY  
constitué d'un mélange (dans un ratio massique de 50/50)



tBPEH = tertibutyl peroxy-2-éthylhexanoate

UV5411 = 2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphényl)benzotriazole de la  
société American Cyanamid

$n_e$  = indice de réfraction

$v_e$  = nombre d'Abbe

$d$  = densité

$Y_i$  = indice de jaune

$E'_{25}$  } = modules élastiques à 25°C et 100°C respectivement  
 $E'_{100}$  }

Les viscosités sont déterminées sur des échantillons de 250ml à 25°C au moyen d'un viscosimètre BROOKFIELD modèle DV2 à des vitesses de cisaillement variant de 6 à 60 tours / minute (mobile No. 61 ou No. 62). On a utilisé le mobile No. 61 à une vitesse de cisaillement de 12 tours / minute.

Les indices de réfraction ( $\lambda = 546$  nm) et les nombres d'Abbe ont été déterminés à 25°C au moyen d'un réfractomètre BELLINGHAM-STANLEY LIMITED ABBE 60/TR en utilisant différentes lampes (sodium, mercure et cadmium) comme sources lumineuses.

Les analyses DMA ont été effectuées avec un appareil Rhéometrics Solid Analyser RSA II sur des éprouvettes 52 x 10 x 2 mm, à fréquence 1 Hz et sur une gamme de température de -50°C à 170°C à 2°C / minute.

5 On a déterminé la résistance aux chocs de lentilles (puissance -2 dioptries et d'épaisseur au centre 1,10 mm) par polymérisation d'une composition de référence CD6440P / PPG 200 DMA 30/70 dans les conditions indiquées précédemment. L'énergie moyenne à la rupture est de 1200 ± 900 mJ et deux verres sur 18 ne passent pas l'essai.

10 On a également déterminé la résistance aux chocs de 20 lentilles de puissance -2 dioptries et d'épaisseur au centre 1,09 mm obtenu par polymérisation de la composition de l'exemple 22. L'énergie moyenne à la rupture est de 1200 ± 800 mJ et 1 verre sur 20 ne passe pas l'essai.

15 L'essai de résistance aux chocs consiste à laisser tomber des billes d'énergie croissante au centre des lentilles jusqu'à rupture (bris ou étoilement de la lentille). On détermine alors l'énergie moyenne de rupture.

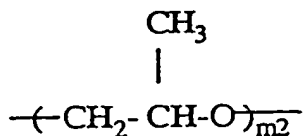
20 On a effectué un test d'absorption d'eau sur les verres des exemples 6 et 12. Les verres, séchés en étuve, sont pesés puis plongés dans de l'eau à 90°C pendant 30 minutes. On récupère les verres que l'on essuie puis on les pèse à nouveau.

On calcule le taux d'absorption d'eau :

$$25 \quad T_{\text{eau}} = \frac{\text{Poids après traitement à l'eau} - \text{Poids initial}}{\text{Poids initial}} \times 100$$

On a trouvé des taux de 0,59 et 0,74 %, respectivement, pour les verres des exemples 6 et 12.

30 Le CD6440P est un mélange de plusieurs monomères répondant à la formule générale (I) dont le motif est



35 avec  $m_2$  entier prenant les valeurs de 3 à 10 selon les ratios massiques suivants :

$m_2 = 3$	2 %
$m_2 = 4$	8 %
$m_2 = 5$	14 %
$m_2 = 6$	20 %
$m_2 = 7$	27 %
$m_2 = 8$	19 %
$m_2 = 9$	9 %
$m_2 = 10$	1 %

5

10

15

20

25

30

35

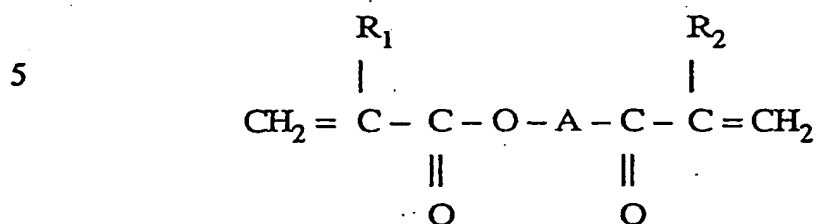


## REVENDICATIONS

1. Composition de monomères polymérisables comprenant :

- 40 à 95 parties en poids d'un ou plusieurs monomères (I) de

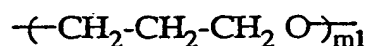
formule :



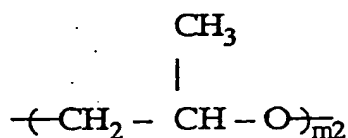
dans laquelle

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  représentent H ou  $\text{CH}_3$ ,

A représente un radical divalent de formule



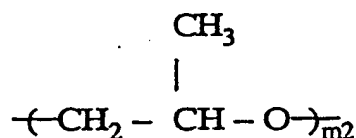
ou



$m_1$  et  $m_2$  sont chacun un entier variant de 2 à 6, et

- 5 à 50 parties en poids d'un monomère (II) comprenant au moins un motif uréthane et au moins deux fonctions (méth)acrylate.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que, dans la formule du monomère (I), ledit motif divalent A représente

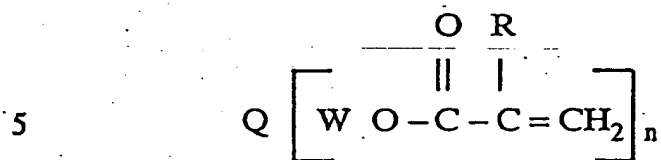


$m_2$  est tel que défini dans la revendication 1.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le monomère (II) est un oligomère uréthane di(méth)acrylate.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit oligomère uréthane di(méth)acrylate est un polyester aliphatique.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le monomère (II) a pour formule



dans laquelle Q est un radical de valence n, à structure linéaire, ramifiée ou cyclique, renfermant aux moins deux motifs de formule - C - NR' -

10



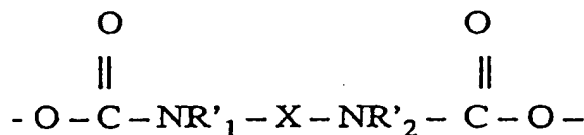
W est un radical alkyle divalent, de structure linéaire ou ramifiée, de 1 à 5 atomes de carbone, n varie de 2 à 4, R représente H ou CH<sub>3</sub> -, et R' représente H ou un lien valentiel.

15

6. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que W représente le radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

7. Composition selon la revendication 5 ou 6 caractérisée en ce que, dans la formule du monomère (II), le radical Q est un radical divalent de formule :

20



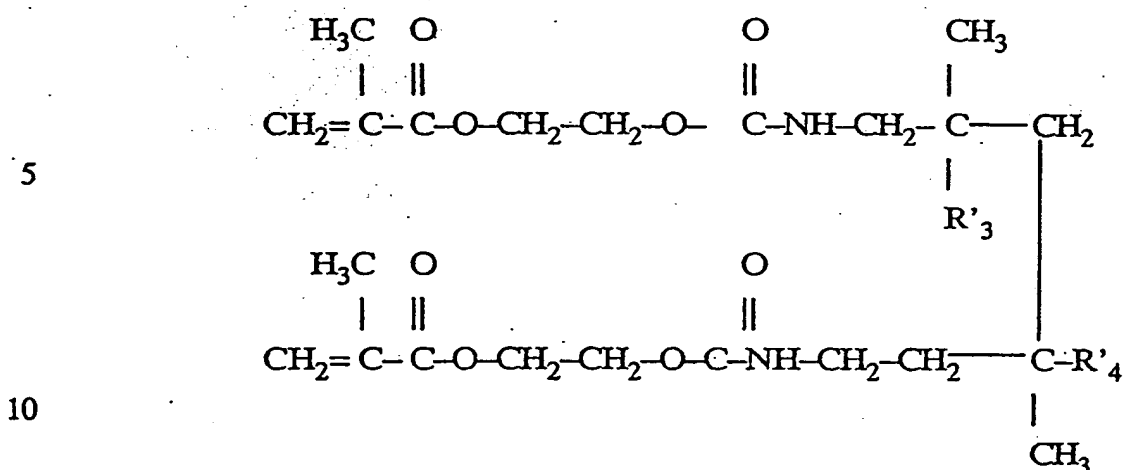
dans laquelle X représente une chaîne alkyle divalente linéaire ou ramifiée de 1 à 15 atomes de carbone, préférentiellement de 8 à 12 atomes de carbone et R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> désignent indépendamment l'un de l'autre H ou CH<sub>3</sub>.

25

8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que le monomère (II) a pour formule:

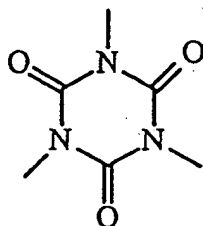
30

35

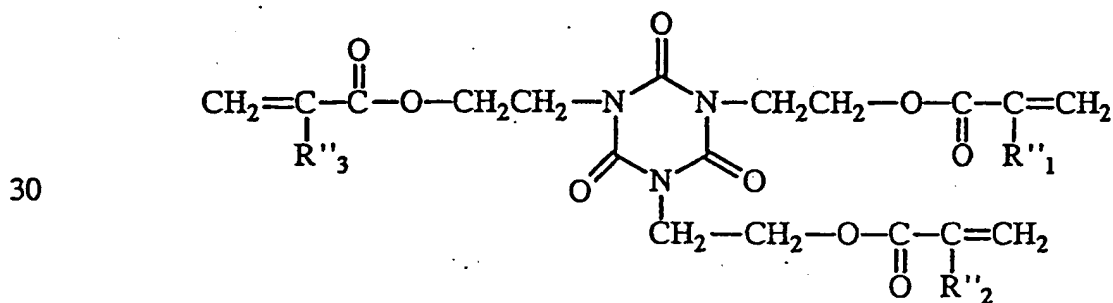


dans laquelle  $R'_3$  et  $R'_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre H ou  $CH_3$ .

15 9. Composition selon la revendication 5 ou 6 caractérisée en ce que, dans la formule du monomère (II), Q désigne un radical trivalent de formule



10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce  
25 que le monomère (II) a pour formule



35 dans laquelle  $R''_1$ ,  $R''_2$  et  $R''_3$  représentent, indépendamment les uns des autres H ou  $\text{CH}_3$ .

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre 0 à 30 % en poids, par rapport au poids total de monomères (I) et (II) d'un ou plusieurs monomères (III), différents des monomères (I) et (II) et polymérisables par voie radicalaire.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend 0 à 10 % en poids de monomères (III).

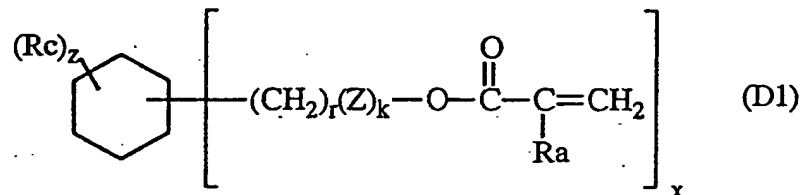
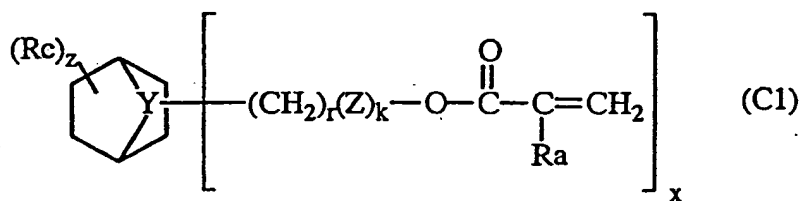
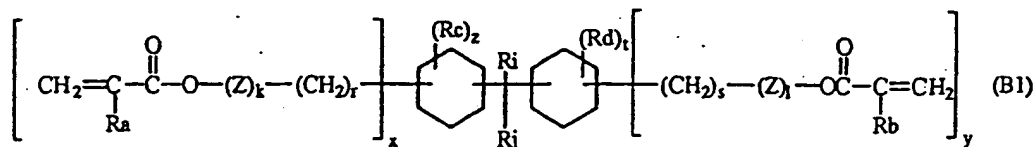
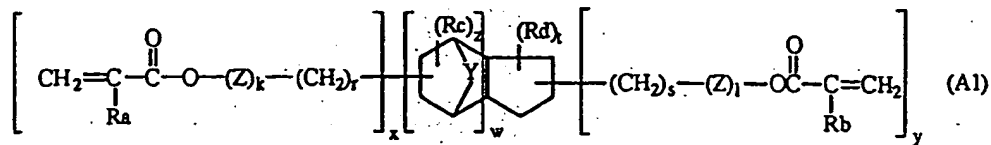
13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que les monomères (III) sont choisis parmi les alkyl(méth)acrylates, les cycloalkyl(méth)acrylates, le phényl(méth)acrylate, le benzyl(méth)acrylate, les naphthyl(méth)acrylates, les phénoxyalkyl(méth)acrylates, les alkylèneglycoldi(méth)acrylates, les polyalkylène glycol di(méth)acrylates différents des monomères (I), le néopentylglycol di(méth)acrylate, les composés de bisphénol-A di(méth)acrylate et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que les monomères (III) répondent à la formule (I) pour laquelle  $m_1$  ou  $m_2$  est un entier supérieur à 6, et en ce que la quantité de ces monomères (III) est telle que la valeur moyenne de  $m_1$  et/ou  $m_2$  correspondant à la totalité des monomères répondant à la formule (I) est inférieure à 5.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisée en ce qu'elle comprend de 10 à 40 parties en poids de monomère (II).

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que le monomère (III) est un monomère à haut nombre d'Abbe qui comprend au moins un radical cyclique ou polycyclique hydrocarboné non aromatique.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le monomère (III) est choisi parmi l'un au moins des monomères de formule suivante :



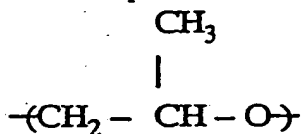
Formules dans lesquelles :

Y est un radical divalent choisi parmi

- O -, - CH<sub>2</sub> -, - C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -, - C (H) (CH<sub>3</sub>) -

Z est un radical divalent choisi parmi

-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> -O -, p étant un entier de 1 à 4,



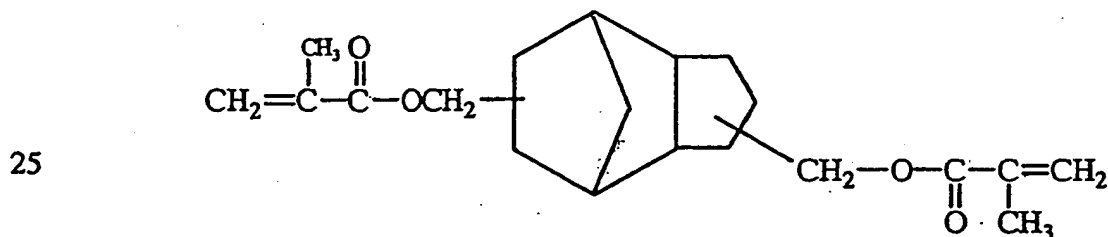
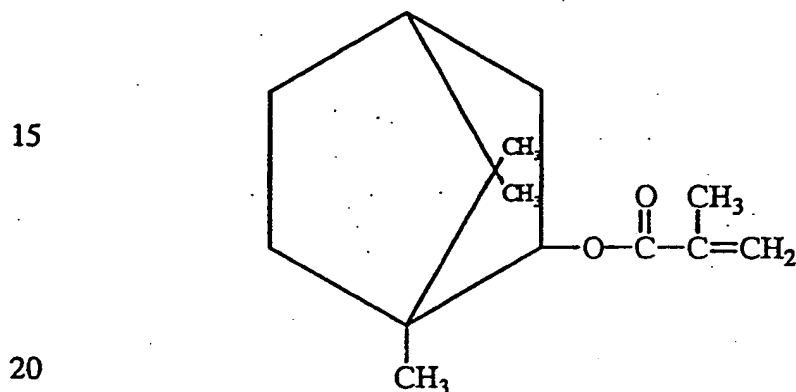
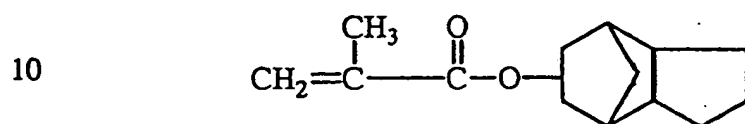
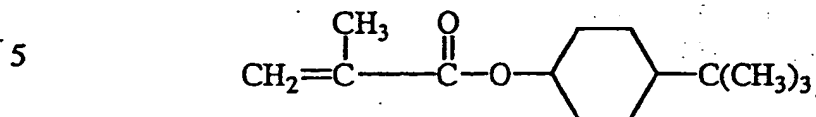
R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> représentent H ou CH<sub>3</sub>,

R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone,

R<sub>i</sub>, R<sub>j</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 10 atomes de carbone, w est un entier de 1 à 3, x est un entier de 0 à 3, y est un entier de 0 à 3, à la condition que x + y ≥ 1, k est un entier de 0 à 6, l est un entier de 0 à 6, et r est un entier de 0 à 6, s est un entier de 0 à 6, z est un entier de

0 à 3 et t est un entier de 0 à 3.

18. Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce que le monomère (III) est choisi parmi les monomères de formule :



30 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les monomères (II) et (III) conduisent, par homopolymérisation à un homopolymère d'indice de réfraction inférieur ou égal à 1,54.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisée en ce que les monomères (III) conduisent, par

35

homopolymérisation à un homopolymère d'indice de réfraction inférieur ou égal à 1,54.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle possède une viscosité inférieure ou égale à 0,3 Pa.s.

22. Substrat polymère transparent possédant un indice de réfraction variant de 1,48 à 1,52 caractérisée en ce qu'il est obtenu par polymérisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

23. Lentille optique comprenant un substrat polymère selon la revendication 22.

24. Lentille optique selon la revendication 23 caractérisée en ce que la lentille est une lentille ophtalmique.

25. Lentille optique selon la revendication 24 caractérisée en ce que la lentille est un verre de lunette.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/FR 00/02213

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08F222/10 G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08F G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 453 149 A (PILKINGTON VISIONCARE INC.) 23 October 1991 (1991-10-23) cited in the application page 2, line 41 -page 2, line 43; claims 1,21	1-25
A	EP 0 441 383 A (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.) 14 August 1991 (1991-08-14) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2000

Date of mailing of the international search report

16/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Cauwenberg, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02213

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 453149	A	23-10-1991	AU 641750 B	30-09-1993
			AU 7516091 A	24-10-1991
			DE 69108086 D	20-04-1995
			DE 69108086 T	19-10-1995
			HK 103195 A	07-07-1995
			US 5373033 A	13-12-1994
EP 441383	A	14-08-1991	JP 2726325 B	11-03-1998
			JP 3231908 A	15-10-1991
			JP 2760624 B	04-06-1998
			JP 3239711 A	25-10-1991
			JP 2849172 B	20-01-1999
			JP 4065406 A	02-03-1992
			JP 2849173 B	20-01-1999
			JP 4065407 A	02-03-1992
			AU 634338 B	18-02-1993
			AU 7021291 A	15-08-1991
			DE 69119254 D	13-06-1996
			DE 69119254 T	31-10-1996
			KR 180745 B	15-05-1999
			US 5183870 A	02-02-1993

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F222/10 G02B1/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 453 149 A (PILKINGTON VISIONCARE INC.) 23 octobre 1991 (1991-10-23) cité dans la demande page 2, ligne 41 -page 2, ligne 43; revendications 1,21	1-25
A	EP 0 441 383 A (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.) 14 août 1991 (1991-08-14) cité dans la demande	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

# RAPPORT INTERNATIONAL DE RECHERCHE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den internationale No

PCT/FR 00/02213

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 453149 A	23-10-1991	AU 641750 B	30-09-1993
		AU 7516091 A	24-10-1991
		DE 69108086 D	20-04-1995
		DE 69108086 T	19-10-1995
		HK 103195 A	07-07-1995
		US 5373033 A	13-12-1994
EP 441383 A	14-08-1991	JP 2726325 B	11-03-1998
		JP 3231908 A	15-10-1991
		JP 2760624 B	04-06-1998
		JP 3239711 A	25-10-1991
		JP 2849172 B	20-01-1999
		JP 4065406 A	02-03-1992
		JP 2849173 B	20-01-1999
		JP 4065407 A	02-03-1992
		AU 634338 B	18-02-1993
		AU 7021291 A	15-08-1991
		DE 69119254 D	13-06-1996
		DE 69119254 T	31-10-1996
		KR 180745 B	15-05-1999
		US 5183870 A	02-02-1993